

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-271717

(43)公開日 平成6年(1994)9月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/02	L C H	7107-4 J		
	L C N	7107-4 J		
25/02	L D S	9166-4 J		
	L D X	9166-4 J		
53/02	L L Y	7308-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-86730

(22)出願日 平成5年(1993)3月22日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 神品 順二

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 加藤 嘉文

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 藤永 吉久

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 本発明は、特定の構造を有する水添ブロック共重合体を用いることにより、耐衝撃性と成形外観に優れた熱可塑性樹脂組成物を得る。

【構成】 (イ)オレフィン系重合体2～98重量%、およびスチレン系重合体98～2重量%を含む重合体混合物100重量部、(ロ)重量平均分子量が1.5万以上のビニル芳香族化合物重合体ブロック(A1)と、重量平均分子量が0.9万以下のビニル芳香族化合物重合体ブロック(A2)、およびビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのランダム共重合体ブロック(B)からなり、

① 全ビニル芳香族化合物/全共役ジエン化合物の重量比率は15/85～60/40。

② (B)成分中の共役ジエン化合物部分のビニル結合含量が60%を超える。の条件を満たす(A1) -

(B) - (A2)ブロック共重合体の共役ジエン部分の二重結合が80%以上飽和された、重量平均分子量が20万～50万の水添ブロック共重合体2～50重量部、を含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

(2)

特開平6-271717

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) オレフィン系重合体2～98重量%、およびスチレン系重合体98～2重量%を含む重合体混合物100重量部に対して、

(ロ) 重量平均分子量が1.5万以上のビニル芳香族化合物重合体ブロック(A1)と、重量平均分子量が0.9万以下のビニル芳香族化合物重合体ブロック(A2)、およびビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのランダム共重合体ブロック(B)からなり、

① 全ビニル芳香族化合物/全共役ジエン化合物の重量比率は15/85～60/40、

② (B)成分中の共役ジエン化合物部分のビニル結合含量が60%を超える。

の条件を満たす(A1)～(B)～(A2)ブロック共重合体の共役ジエン部分の二重結合が80%以上飽和された、重量平均分子量が20万～50万の水添ブロック共重合体2～50重量部、を含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、オレフィン系重合体とスチレン系重合体を主たる成分とし、成形外観の改良された熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】オレフィン系重合体やスチレン系重合体は安価であり、最も大量に生産されている樹脂である。しかしながら、オレフィン系重合体では、成形加工時の収縮が大きく、深絞り成形の不良など、加工時の欠点が多く指摘されており、改良が望まれている。また、スチレン系重合体は、高剛性であるが、脆く、機械的強度が劣ること、フィルム、シート状成形物の水素透過性や引裂強度が劣ることなどの問題がある。オレフィン系重合体とスチレン系重合体を組み合わせることにより、それぞれ単独の重合体の欠点を補った組成物が得られることが分かり、種々の検討がなされている。しかしながら、このオレフィン系重合体とスチレン系重合体は、お互いに非相溶性であるため、単純な混合物は相分離を起こす脆いものであり、実用に耐えるものではない。

【0003】そのため、特開昭56-38338号公報、特開昭56-50943号公報では、オレフィン系重合体とスチレン系重合体の相溶性改良剤として、スチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物を添加する技術が提案されている。しかしながら、この技術で用いられているスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物は、スチレン系重合体に対してはポリスチレンブロックセグメントを有するため良好な相溶性を示すが、オレフィン系重合体に対しては相溶性が十分でなく、このため相溶化剤としての性能が劣るものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技

2

術の課題を背景になされたもので、オレフィン系重合体とスチレン系重合体からなる重合体混合物に、相溶化改良剤として特別に分子設計された水添ブロック共重合体を添加し、耐衝撃性および成形外観に優れた熱可塑性樹脂組成物を得ることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(イ) オレフィン系重合体2～98重量%、およびスチレン系重合体98～2重量%を含む重合体混合物100重量部に対して、(ロ) 重量平均分子量が1.5万以上のビニル芳香族化合物重合体ブロック(A1)と、重量平均分子量が0.9万以下のビニル芳香族化合物重合体ブロック(A2)、およびビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのランダム共重合体ブロック(B)からなり、

① 全ビニル芳香族化合物/全共役ジエン化合物の重量比率は15/85～60/40、

② (B)成分中の共役ジエン化合物部分のビニル結合含量が60%を超える。

の条件を満たす(A1)～(B)～(A2)ブロック共重合体の共役ジエン部分の二重結合が80%以上飽和された、重量平均分子量が20万～50万の水添ブロック共重合体2～50重量部、を含有してなる熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【0006】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において、(イ)成分を構成するオレフィン系共重合体としては、炭素数2～8の α -モノオレフィンを主たる単量体成分とする重合体である。このオレフィン系重合体の具体例としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体、ポリメチルペンテン、ポリブテン-1、オレフィンとエチレン、プロピレン以外の他の単量体との共重合体などが挙げられ、これらは1単独で、あるいは2種以上混合して使用される。特に好ましいオレフィン系重合体は、エチレンあるいはプロピレンを主たる単量体成分とする重合体であり、具体的には、各種ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニルランダム共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸ランダム共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレートランダム共重合体などのエチレン系ランダム共重合体、プロピレン系ブロック共重合体、さらにはこれらの混合物である。

【0007】また、(イ)成分を構成するスチレン系重合体は、スチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレンなどを主たる単量体成分とする(共)重合体である。このスチレン系重合体の具体例としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ゴム変性ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-（ポリブタジエ

9/4/02 11:20 AM

(4)

特開平6-271717

5

6

MRスペクトルから算出した。

④ 重量平均分子量

トリクロルベンゼンを溶媒に用い、135℃におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いてポリスチレン換算で求めた。

⑤ アイゾット衝撃強度

JIS K7110に従って測定した。

⑥ 成形外観

射出成形によって得られた成形品を目視評価した結果を、下記基準に従って判定した。

○：全く問題の無い成形品である。

×：流動不良に起因するフローマークなどが見られ、成形外観が劣る。

××：シルバーストリークスなどが発生し、成形外観が

劣る。

【0016】実施例1～8、比較例1～11

表1および表2に示す組成の樹脂組成物の性能に評価し、同表に結果を示した。表1に示す実施例1～8の結果から、本発明の樹脂組成物は、表2に示す比較例1～11に比べて耐衝撃性および成形外観のバランスに優れることがわかる。比較例1～7は水添ブロック共重合体が本発明の範囲外であるため、耐衝撃性および成形外観のバランスが劣る。比較例8～10は配合比率が本発明の範囲外であるため、耐衝撃性および成形外観のバランスが劣る。比較例11（ロ）成分の替りに市販SEBSを使用しており、成形外観が劣り好ましくない。

【0017】

【表1】

10

(5)

7

3

実 施 例	(イ) 成 分 PPs/PS*2 (重量比)	(ロ) 成 分 の 構 造										評 価 結 果 耐衝撃性 J/m		成形外観
		A 1 プ ロ ッ ク		B プ ロ ッ ク			A 2 プ ロ ッ ク		ビニル 芳香族 含率 (%)	平 均 分子重 (万)	配 合 量 (部)			
		ST (%)	分子重 (万)	ST/EU (%)	ST/EU (%)	水酸基 (%)	ST (%)	分子重 (万)						
1	70/30	100	26	10/90	78	98	100	0.6	19	29	10	60	○	
2	70/30	100	26	10/90	78	98	100	0.6	19	29	30	130	○	
3	30/70	100	26	10/90	78	98	100	0.6	19	29	10	50	○	
4	30/70	100	26	10/90	78	98	100	0.6	19	29	30	120	○	
5	70/30	100	10.5	15/85	76	99	100	0.5	50	27	10	50	○	
6	70/30	100	10.5	15/85	76	99	100	0.5	50	27	30	110	○	
7	30/70	100	10.5	15/85	76	99	100	0.5	50	27	10	60	○	
8	30/70	100	10.5	15/85	76	99	100	0.5	50	27	30	130	○	

BD: アタジェン ST: スチレン
*1 ポリプロピレン (厚ソー: J5010B)
*2 ポリスチレン (三井東圧: トーポレックス565)

BD: アタジエン
ST: スチレン

ポリプロピレン(東ソー; J5010B)

※2 ポリスチレン (三井東圧: トーポレックス565)

(10, 50)

3

Board of

[0018]

40 【表2】

比 較 例	(イ) 成分 PP ₄₁ /PS ₄₂ (重量比)	(ロ) 成分の構造										評価結果		
		A 1 ブロック		B ブロック			A 2 ブロック		ビニル 芳香族 含量 (%)	平均 分子量 (万)	配合量 (%)			耐衝撃性 (J/m)
		ST (%)	分子量 (万)	ST/BD (%)	E-68 ^{※2} (%)	水添率 (%)	ST (%)	分子量 (万)						
1	70/30	100	26	10/90	40	98	100	0.6	19	29	5	15	○	
2	70/30	100	30	10/90	70	97	100	2.0	28	25	10	50	××	
3	70/30	100	10	50/50	80	98	100	0.6	70	27	30	60	××	
4	70/30	100	1.0	0/100	75	99	100	0.6	5	32	10	20	○	
5	30/70	100	8.0	0/100	65	95	—	0	20	40	5	50	××	
6	30/70	100	26	10/90	78	98	100	0.6	19	15	10	20	○	
7	30/70	100	26	10/90	78	98	100	0.6	19	60	10	70	××	
8	70/30	—										0	20	×
9	30/70	—										0	10	×
10	70/30	100	10.5	15/85	76	99	100	0.5	50	27	60	160	××	
11	70/30	SEBS ^{※3}										10	70	×
		100	15	0/00	40	99	100	1.5	30	10				

BD: ブタジエン ST: スチレン
※2 ポリスチレン (三井原圧: トーポレックス565) ※3 SEBS (シェル石油化学社: クレイトンG1650)
※4 ポリプロピレン (東ソー: J5010B)

[0019]

【発明の効果】従来、オレフィン系重合体およびスチレン系重合体からなる組成物を改良するため種々の相溶化剤が検討されてきたが、耐衝撃性および成形外観のバランスに優れた組成物を得るのは困難であった。本発明

40 は、特定の構造を有する水添ブロック共重合体を用いることにより、耐衝撃性と成形外観のバランスに優れた熱可塑性樹脂組成物を得たものであり、各種射出成形品の材料として好適であり、工業的価値は大きい。